

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 980**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/83** (2006.01)

**C25D 13/20** (2006.01)

**C25D 11/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2010 E 10734099 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 2459770**

54 Título: **Procedimiento de varias etapas para el tratamiento de superficies de metal antes de un barnizado por inmersión**

30 Prioridad:

**27.07.2009 DE 102009028025**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.09.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, ANDREAS;**  
**TEUBERT, NICOLE;**  
**CZIKA, FRANZ-ADOLF y**  
**CORNEN, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 544 980 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de varias etapas para el tratamiento de superficies de metal antes de un barnizado por inmersión

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para el tratamiento protector frente a la corrosión y la potenciación de la adhesión de superficies de metal que comprende una primera etapa de procedimiento para el pretratamiento de pasivación con una composición acuosa ácida (A) que contiene compuestos solubles en agua de Zr y/o Ti, así como iones fluoruro, una etapa de procedimiento posterior para el tratamiento posterior con una composición acuosa (B) que contiene al menos un compuesto orgánico con al menos un
- 10 heterociclo aromático, en el que el heterociclo aromático presenta al menos un átomo de nitrógeno. La invención se refiere además a una superficie de metal tratada de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención y al uso de esta superficie de metal tratada para el recubrimiento posterior con un sistema de aglutinante orgánico.
- 15 Por el documento WO 2007/065645 se conocen soluciones de pretratamiento acuosas para la conversión protectora frente a la corrosión y la potenciación de la adhesión de superficies de metal antes de un barnizado por electroinmersión, que contienen
- 20 a) no más de 1 mg/l de polímero orgánico con monómeros de alilamina o vinilamina;
- b) al menos un componente adicional, que se selecciona de: iones de nitrato, iones de cobre, iones de plata, iones de vanadio o iones de vanadato, iones de bismuto, iones de magnesio, iones de cinc, iones de manganeso, iones de cobalto, iones de níquel, iones de estaño, sistemas tampón para el rango de pH de 2,5 a 5,5, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos donadores, o derivados de estos ácidos carboxílicos, partículas de ácido silícico con un tamaño de partícula medio por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , y
- 25 c) un complejo de flúor de al menos un elemento M seleccionado del grupo B, Si, Ti, Zr y Hf.

Estas composiciones acuosas sirven para el pretratamiento protector frente a la corrosión y cuentan con la ventaja, en comparación con la fosfatación clásica, por ejemplo en la fabricación de automóviles, de que tienden, por una parte, a poder utilizarse en procedimientos que comprenden menos etapas de tratamiento y, por otra, durante el

30 funcionamiento de una línea de pretratamiento, a no formar apenas lodos inorgánicos que serán costosos de procesar en la fosfatación por su contenido en metales pesados. No obstante, la fosfatación aún cuenta con considerables ventajas respecto a la adhesión a las capas de barniz que van a aplicarse posteriormente y en cuanto a la resistencia a la corrosión de la capa de fosfato cristalina especialmente sobre las superficies galvanizadas en comparación con una capa de conversión amorfa basada en óxidos e hidróxidos mixtos de los metales Si, Ti, Zr y Hf.

35 El documento WO 2008/133047 muestra soluciones de tratamiento para la conversión de superficies de metal que contienen complejos de flúor de los metales Ti, Zr y Hf así como compuestos orgánicos seleccionados de arilaminas, aminopolisacáridos, fenoles amino-modificados y sus derivados, que pueden contener adicionalmente iones de los elementos Mg, Al, Zn, Cu y Co. Además, el documento WO 2008/133047 enseña un enjuague posterior acuoso que contiene compuestos seleccionados de ácido fosfórico, amino-fenoles y compuestos orgánicos de fósforo. En el proceso del tratamiento posterior deben realizarse, respecto a los porcentajes metálicos y orgánicos de la superficie de metal para una protección de la corrosión suficiente, los pesos de las capas determinados de acuerdo con la invención.

45 El documento US 5401337 A muestra un proceso de dos etapas para acero y aluminio que comprende un pretratamiento que puede ser un pretratamiento exento de cromo, y un tratamiento posterior con una composición acuosa que puede contener una alternativa de los triazoles mostrados en esta enseñanza. El tratamiento posterior debe conseguir un sellado de la superficie de metal, de manera que el proceso de dos fases mostrado sirve especialmente para el tratamiento de la superficie de aluminio.

50 El documento US 2008/230394 A1 muestra un proceso de una etapa para un recubrimiento inicial protector frente a la corrosión y con una adhesión del barniz mejorada seguido de un barnizado por electroinmersión. El recubrimiento inicial se realiza a través de la puesta en contacto con una composición acuosa ácida que contiene compuestos del elemento Zr y fluoruros, en los que pueden incluirse adicionalmente iones cobre (II) y/o, entre otros, inhibidores de la corrosión nitrogenados que pueden seleccionarse de nuevo de compuestos heterocíclicos. Además, se muestra que el procedimiento para un recubrimiento posterior con un barniz por electroinmersión catiónico también es aplicable a estructuras compuestas metálicas.

60 El objetivo de la presente invención consiste ahora en poner a disposición un procedimiento para el tratamiento protector frente a la corrosión y la potenciación de la adhesión de una estructura compuesta que presenta, además de superficies de cinc, también al menos superficies de hierro, antes de un recubrimiento con un sistema de aglutinante orgánico, en el que está considerablemente mejorada la adhesión del sistema de aglutinante orgánico posteriormente aplicado y endurecido al sustrato de metal y la protección de la corrosión del mismo en comparación con el estado de la técnica, en el que en una primera etapa de tratamiento siempre se realiza un tratamiento de conversión con un medio acuoso ácido, los compuestos solubles en agua de Zr, Ti y/o Si y iones fluoruro contienen compuestos de flúor inorgánicos de liberación solubles en agua.

De manera sorprendente, pudo mejorarse considerablemente la adhesión del barniz y la protección frente a la corrosión, que se facilita por un tratamiento de conversión de las superficies metálicas de una estructura compuesta que presenta, además de superficies de cinc, también al menos superficies de hierro, en un procedimiento en el que se llevan a cabo sucesivamente al menos las siguientes etapas de procedimiento:

5 i) opcionalmente, limpieza y desengrasado de la superficie de metal;  
ii) pretratamiento de pasivación de la superficie de metal a través de la puesta en contacto con una composición acuosa ácida (A) que contiene

10 a) compuestos inorgánicos solubles en agua de Zr y/o Ti,  
b) compuestos de flúor inorgánicos solubles en agua que liberan iones fluoruro,  
c) compuestos metálicos inorgánicos solubles en agua que liberan iones cobre (II),

15 iii) tratamiento posterior de la superficie de metal pretratada a través de la puesta en contacto con una composición acuosa (B),

en el que a la etapa de procedimiento iii) con una etapa de enjuague intermedia pero sin etapa de secado le sigue un barnizado por inmersión o un barnizado por electroinmersión, y en el que la composición acuosa (B) en la etapa de procedimiento iii) contiene al menos un compuesto orgánico con al menos un heterociclo aromático, en el que el heterociclo aromático presenta al menos un átomo de nitrógeno.

20 Se consideran superficie de cinc y hierro en el sentido de la presente invención las superficies de hierro, acero, cinc, hierro y acero galvanizado y aleaciones galvanizadas de hierro y acero, que están disponibles por ejemplo con los nombres comerciales Galfan®, Galvalume®, Galvannealed®. También forman parte de las superficies metálicas que pueden tratarse con el procedimiento protector frente a la corrosión y la potenciación de la adhesión de acuerdo con la invención el aluminio y el magnesio, así como las aleaciones respectivas con un porcentaje de aleación de aluminio o magnesio de al menos el 50% atómico.

30 Preferentemente, las superficies tratadas en el procedimiento de acuerdo con la invención son superficies metálicas "desnudas". Se entiende por superficies metálicas "desnudas" las superficies metálicas que todavía no llevan ningún tratamiento protector frente a la corrosión. El procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente, por tanto, la primera o única etapa de procedimiento, que genera una capa de protección frente a la corrosión, que por el contrario puede servir como base para un barnizado posterior. Por tanto, no es preferente un tratamiento posterior de una capa de protección frente a la corrosión anteriormente generada como por ejemplo una capa de fosfato.

35 La eficacia protectora frente a la corrosión y la potenciación de la adhesión del pretratamiento de pasivación (tratamiento de conversión) y del tratamiento posterior se aumenta en el procedimiento de acuerdo con la invención a través de la presencia de compuestos inorgánicos solubles en agua, que liberan iones cobre.

40 Por lo tanto, resulta significativo el efecto positivo del tratamiento posterior en la etapa iii) del procedimiento de acuerdo con la invención sobre la adhesión del barniz y la protección frente a la corrosión de los recubrimientos orgánicos aplicados posteriormente sobre la superficie de metal en los procedimientos según la invención, ya que la composición (A) en la solución de pretratamiento de pasivación en la etapa ii) contiene compuestos inorgánicos solubles en agua, que liberan iones cobre (II).

45 La aplicación del procedimiento preferente de acuerdo con la invención resulta especialmente ventajosa cuando se tratan estructuras compuestas que presentan, además de las superficies de cinc y las superficies de hierro, también especialmente al menos superficies de aluminio.

50 Como compuesto orgánico con al menos un heterociclo de nitrógeno aromático que está contenido en la composición acuosa (B) del tratamiento posterior en la etapa iii), se utilizan preferentemente estos heterociclos que están sustituidos en la posición  $\alpha$  y/o la posición  $\beta$  con respecto a un heteroátomo de nitrógeno del heterociclo aromático respectivo, en el que los sustituyentes en la posición  $\alpha$  y/o la posición  $\beta$  se seleccionan de -OR, -NRH, -COOX, -CH<sub>2</sub>OR, -CH<sub>2</sub>NRH, -CH<sub>2</sub>-COOX, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR, en el que el resto R se selecciona respectivamente de hidrógeno, grupos alquilo o grupos alquileo con no más de 4 átomos de carbono y el resto X se selecciona respectivamente de hidrógeno, metales alcalinos, grupos alquilo o grupos alquileo con no más de 4 átomos de carbono. A través de este tipo de sustitución, los heterociclos aromáticos cuentan adicionalmente con una eficacia quelante sobre los cationes metálicos polivalentes, que se almacenan en las etapas de pretratamiento de pasivación ya sea del sustrato metálico a través de procesos de decapado en la capa de conversión o la capa de pasivación, o están contenidos en las etapas de pretratamiento como tales y funcionan con la película húmeda adherida sobre el sustrato en el tratamiento posterior.

60 Los heterociclos aromáticos preferentes en la composición (B) de la etapa de procedimiento iii) se seleccionan en el procedimiento de acuerdo con la invención de triazol, benzotriazol, imidazol, quinolina y/o indol; la quinolina es, a este respecto, especialmente preferente. Una sustitución adecuada de esta selección de heterociclos en la posición  $\alpha$  y/o la posición  $\beta$  por un heteroátomo de nitrógeno con los sustituyentes anteriormente mencionados también

resulta ventajosa para la efectividad de las etapas de tratamiento posterior iii) para la mejora de la adhesión del barniz y de la protección frente a la corrosión de los revestimientos orgánicos aplicados posteriormente.

5 El contenido en compuestos orgánicos con al menos un heterociclo aromático que contiene al menos un átomo de nitrógeno en la composición acuosa (B) es preferentemente de al menos 10 ppm, especialmente preferente de al menos 100 ppm, pero no excede preferentemente de 5000 ppm, más preferentemente no de 1000 ppm calculado como el porcentaje en masa de los heterociclos aromáticos que contienen al menos un átomo de nitrógeno en la composición (B). El porcentaje en masa de heterociclos aromáticos en la composición (B) se corresponde a este respecto exclusivamente al porcentaje en masa que está determinado por la unidad estructural heterocíclica aromática sin sustituyentes. De esta manera, por ejemplo, para las composiciones orgánicas poliméricas solubles en agua o dispersables en agua que presentan heterociclos con al menos un átomo de nitrógeno, solo resulta determinante la totalidad respecto a la masa de todos los heterociclos aromáticos con átomo de nitrógeno en la estructura básica del polímero. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden estar contenidos en la composición (B) del tratamiento posterior en la etapa iii) adicionalmente agentes complejantes quelantes, cuyos sustituyentes quelantes se seleccionan de grupos amino, grupos carboxilo y/o grupos hidroxilo. Como quelantes sirven en el sentido de la presente invención especialmente aminoácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$ .

Los quelantes introducidos adicionalmente en la composición (B) favorecen la complejación de cationes metálicos polivalentes de sales metálicas fácilmente solubles en agua que están contenidas en la capa de conversión o la capa de pasivación. A través de esta medida puede minimizarse aún más la deslaminación corrosiva de los revestimientos orgánicos aplicados posteriormente.

El porcentaje de agentes complejantes quelantes en la composición (B) en la etapa de procedimiento iii) es, para este propósito, de al menos 10 ppm, especialmente preferente de al menos 50 ppm, pero preferentemente no más de 1000 ppm.

Las superficies metálicas que van a ser tratadas se liberan en la etapa i) del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente de residuos de aceite y grasa en una etapa de limpieza. Al mismo tiempo, se genera de esta manera una superficie metálica reproducible que garantiza una calidad de capa constante tras las etapas de procedimiento que consisten en el tratamiento de conversión en la etapa ii) y el tratamiento posterior en la etapa ii). Preferentemente, se trata, a este respecto, de una limpieza alcalina con productos disponibles en el mercado conocidos por el experto.

La aplicación de las composiciones acuosas (A, B) en las etapas de procedimiento ii) y iii) puede realizarse, por ejemplo, mediante inmersión en la solución de recubrimiento ("procedimiento de inmersión") o mediante pulverización ("procedimiento de pulverización") con la respectiva composición. La temperatura de las composiciones está, a este respecto, preferentemente en el rango de 15 a 60 °C, especialmente en el rango de 25 a 50 °C. La duración del tratamiento necesaria depende, a este respecto, de la etapa de procedimiento respectivo y del tipo de aplicación. De esta manera, son preferentes tiempos de contacto en la etapa ii) con la composición exenta de cromo (A) de al menos 30 segundos, especialmente de al menos 1 minuto. No obstante, el tiempo de contacto en la etapa ii) del procedimiento de acuerdo con la invención no debería exceder preferentemente de 10 minutos, especialmente preferente de 5 minutos. Los tiempos de contacto en la etapa ii) con la composición acuosa (B) corresponden a aquellos de un enjuague habitual y están preferentemente en el rango de unos pocos segundos a minutos. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse adicionalmente antes de las etapas de procedimiento ii) y/o iii) una etapa de enjuague, especialmente preferente de agua, especialmente con agua desionizada.

Se muestra que el procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para mejorar la adhesión del barniz al procedimiento de inmersión aplicado posteriormente y los sistemas de aglutinante endurecidos. Por tanto, los procedimientos de acuerdo con la invención destacan por que a la etapa de procedimiento iii) con una etapa de enjuague intermedia pero sin etapa de secado le sigue un barnizado por electroinmersión o barnizado por inmersión autoforético sin corriente externa.

Como barniz por inmersión se denominan de acuerdo con la invención aquellas dispersiones acuosas de polímeros orgánicos que se aplican en el procedimiento de inmersión tanto sin corriente externa, por tanto, autoseparadores, sobre la superficie metálica, como aquellas en las que se realiza el recubrimiento con el barniz de la fase acuosa mediante la colocación de una fuente de tensión externa.

De acuerdo con la invención, se evitarán las medidas a través de las que la superficie metálica se seca después del contacto con las composiciones (A, B) y antes del recubrimiento con un barniz de inmersión, por ejemplo un barniz por electroinmersión. Sin embargo, un secado involuntario puede suceder en la interrupción de la instalación cuando la superficie metálica tratada, por ejemplo una carrocería de automóvil o una parte de la misma, se encuentra en contacto con el aire entre el baño con el medio de acuerdo con la invención y el baño de barniz de inmersión. No obstante, este secado involuntario es inofensivo.

Además, la presente invención comprende una estructura compuesta que presenta, además de superficies de cinc, también al menos superficies de hierro o preferentemente al menos también superficies de hierro y aluminio, que se trató de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito, en el que las superficies metálicas de la estructura compuesta presentan un recubrimiento de titanio y/o de circón de preferentemente no menos de 20 mg/m<sup>2</sup> y preferentemente no más de 150 mg/m<sup>2</sup>, y en el que preferentemente un recubrimiento de cobre de 100 mg/m<sup>2</sup>, más preferentemente no excede de 80 mg/m<sup>2</sup>, pero preferentemente se disponen al menos 10 mg/m<sup>2</sup> de cobre.

El uso de acuerdo con la invención de tales sustratos metálicos en procesos industriales para el perfeccionamiento de superficies a través de la aplicación posterior de un sistema de varias capas está comprendido en la presente invención.

Además, las correspondientes estructuras compuestas tratadas que sirven de base a la invención se utilizan en la preparación de productos semiacabados, en el caso de la fabricación de automóviles, en la construcción de carrocerías, en la construcción de barcos, en la construcción y en el ámbito de la arquitectura así como en la preparación de electrodomésticos y carcasas electrónicas.

Ejemplos de realización:

La contribución del procedimiento de acuerdo con la invención para la mejora de las características de protección frente a la corrosión de las superficies metálicas pretratadas con soluciones de pasivación ácidas que contienen complejos fluorados de circonio se representa a continuación con respecto a ensayos de corrosión normalizados.

Para ello, se tratan chapas metálicas de acero laminado en frío (CRS), acero fundido galvanizado (HDG) y aluminio (6014 GB) de manera correspondiente a las siguientes etapas de procedimiento.

i) limpieza y desengrasado a 55 °C durante 5 minutos con un detergente alcalino de la composición:

3,0 % en peso de Ridoline® 1574 A; 0,4 % en peso de Ridosol® 1270 (empresa Henkel) en agua del grifo

ii) lavado con agua del grifo

iii) lavado con agua desionizada ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )

iv) tratamiento de pasivación con una solución de pretratamiento a base de circón que se ajustó a un valor de pH de 4,0-5,0 y presenta 750 ppm de circonio, un contenido en fluoruro libre (con Grano Toner® 38; empresa Henkel) de 100 ppm y, opcionalmente, 20 ppm Cu a 30 °C durante 90 segundos

v) opcionalmente, lavado con una composición acuosa que contiene 250 ppm de un heterociclo aromático que contiene nitrógeno a 30 °C durante 90 segundos (tratamiento posterior)

vi) lavado con agua desionizada ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ )

Las correspondientes chapas metálicas tratadas se secaron después de la última etapa de lavado con aire comprimido y se barnizaron por electroinmersión con el siguiente barniz de inmersión catódico: Cathoguard 500 (empresa BASF; grosor de capa de barnizado por electroinmersión catódico: 20 µm determinado sin perturbación con el instrumento de medición de espesores de capa disponible en el mercado). El barniz se secó al horno a continuación a 175 °C durante 25 minutos.

Las diferentes etapas de procedimiento i)-vi) se realizaron de manera sucesiva. El tratamiento de pasivación de las chapas metálicas que omite la etapa de procedimiento v) corresponde a un pretratamiento conocido convencional en el estado de la técnica y sirve por tanto como tratamiento de comparación de la prueba de la contribución de la invención.

En la Tabla 1 están enumerados los diferentes ensayos con las correspondientes composiciones del pretratamiento y el tratamiento posterior.

Tabla 1 Listado de las series de ensayos				
Ensayo	Pretratamiento de la composición (A)		Tratamiento posterior de la composición (B)	
	[Zr] ppm	[Cu] ppm	Heterociclo	Cantidad en ppm
B1	750	0	8HQ	250
B2	750	50	8HQ	250
B3	750	0	Sulfato 8HQ	250
B4	750	50	Sulfato 8HQ	250
B5	750	0	Benzotriazol	250
B6	750	50	Benzotriazol	250
VB1	750	0	Ninguno	--
VB2	750	50	Ninguno	--

Tabla 1 Listado de las series de ensayos				
Ensayo	Pretratamiento de la composición (A)		Tratamiento posterior de la composición (B)	
	[Zr] ppm	[Cu] ppm	Heterociclo	Cantidad en ppm
8HQ = 8-hidroxiquinolina				
Sulfato 8HQ = sulfato 8-hidroxiquinolina				

- 5 Sobre el sustrato de acero se alcanza una mejora de las características de protección frente a la corrosión en aquellos procedimientos que prescinden de la presencia de iones cobre (II) en el pretratamiento (Tabla 2: comparación de B1, B3, B5 con VB1). La presencia de iones cobre (II) en la composición (A) del pretratamiento alcanza ya una considerable inhibición de la corrosión, de manera que no puede determinarse un efecto adicional en la transferencia de las chapas metálicas de ensayo en el ensayo de niebla salina y el ensayo de clima alternante para el período determinado.

Tabla 2 Ensayos de corrosión de chapas metálicas de acero (CRS) tratadas		
Ensayo	Ensayo de niebla salina, 1000 h	Ensayo de clima alternante, 70 días
	DIN EN ISO 9227 Deslaminación en mm	VDA 621-415 Deslaminación en mm
B1	1,4	1,0
B3	1,7	1,0
B5	1,1	1,0
VB1	2,3	2,0
B2	0,8	0,9
B4	0,8	0,9
B6	0,8	1,0
VB2	0,8	0,9

- 10 La infiltración corrosiva del barniz de inmersión de las chapas metálicas de acero fundido galvanizado tratadas con las composiciones (A) que contienen cobre (II) se reduce considerablemente a través del tratamiento posterior con la composición (B) que contiene heterociclos aromáticos con átomo de nitrógeno (Tabla 3: compárese B2, B4 y B6 con VB2).

Tabla 3 Ensayos de corrosión sobre chapas metálicas de acero fundido galvanizado (HDG) tratadas	
Ensayo	Ensayo de clima alternante, 70 días VDA 621-415 Deslaminación en mm
B2	3,1
B4	3,2
B6	2,8
VB2	4,1

- 15 Sobre las chapas metálicas de aluminio tratadas también surge una mejora de la protección frente a la corrosión. No obstante, si se utilizan composiciones (A) que contienen cobre (II), el tratamiento posterior consigue únicamente una mejora considerable en el ensayo filiforme (Tabla 3: compárese B2, B4, B6 con VB2).
- 20 En total, no cabe duda de que el tratamiento protector frente a la corrosión resulta ventajoso especialmente para piezas de aluminio (Tabla 3).

Tabla 4 Ensayos de corrosión de chapas metálicas de aluminio (6014 GB) tratadas		
Ensayo	Ensayo filiforme, 42 días	Ensayo CASS, 10 días
	DIN EN 3665, promedio de longitud de hilo en mm	DIN EN ISO 9227 CASS, promedio de longitud de hilo en mm
B1	0,4	1,0
B3	0,5	1,0
B5	0,4	1,0
VB1	2,0	2,0
B2	2,1	0,9
B4	2,3	0,9

Ensayo	Ensayo filiforme, 42 días	Ensayo CASS, 10 días
	DIN EN 3665, promedio de longitud de hilo en mm	DIN EN ISO 9227 CASS, promedio de longitud de hilo en mm
B6	0,7	1,0
VB2	2,8	0,9

5 En total, se demuestra claramente que resulta preferente el tratamiento de acuerdo con la invención de estructuras metálicas compuestas que presentan, además de superficies de cinc, también superficies de hierro o hierro y aluminio, utilizando composiciones (A) que contienen cobre (II), puesto que, en este caso, la corrosión del acero ya se inhibe fuertemente en el pretratamiento y a continuación el tratamiento posterior con la composición (B) produce la inhibición de las superficies de cinc, sin que resulte en un empeoramiento de las propiedades de corrosión de la pasivación sobre las superficies de hierro.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento protector frente a la corrosión de una estructura compuesta que presenta, además de superficies de cinc, también al menos superficies de hierro, en el que se llevan a cabo sucesivamente al menos las siguientes etapas de procedimiento:
- i) opcionalmente, limpieza y desengrasado de la superficie de metal;
  - ii) pretratamiento de pasivación de la superficie de metal a través de la puesta en contacto con una composición acuosa ácida (A) que contiene
    - a) compuestos inorgánicos solubles en agua de Zr y/o Ti,
    - b) compuestos de flúor inorgánicos solubles en agua que liberan iones fluoruro,
    - c) compuestos metálicos inorgánicos solubles en agua que liberan iones cobre (II),
  - iii) tratamiento posterior de la superficie de metal pretratada a través de la puesta en contacto con una composición acuosa (B),
- en el que a la etapa de procedimiento iii) con una etapa de enjuague intermedia pero sin etapa de secado sigue un barnizado por inmersión o un barnizado por electroinmersión, caracterizado por que la composición acuosa (B) en la etapa de procedimiento iii) contiene al menos un compuesto orgánico con al menos un heterociclo aromático, en el que el heterociclo aromático presenta al menos un átomo de nitrógeno.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el respectivo heterociclo de nitrógeno aromático de los compuestos orgánicos en la composición (B) de la etapa de procedimiento iii) está sustituido en la posición  $\alpha$  y/o la posición  $\beta$  con respecto a un heteroátomo de nitrógeno del heterociclo aromático respectivo, en el que los sustituyentes en la posición  $\alpha$  y/o la posición  $\beta$  se seleccionan de -OR, -NRH, -COOX, -CH<sub>2</sub>OR, -CH<sub>2</sub>NRH, -CH<sub>2</sub>-COOX, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OR, en el que el resto R se selecciona respectivamente de hidrógeno, grupos alquilo o grupos alquileo con no más de 4 átomos de carbono y el resto X se selecciona respectivamente de hidrógeno, metales alcalinos, grupos alquilo o grupos alquileo con no más de 4 átomos de carbono.
3. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el heterociclo aromático respectivo de los compuestos orgánicos en la composición (B) de la etapa de procedimiento iii) se selecciona de triazol, benzotriazol, imidazol, quinolina y/o indol.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido en compuestos orgánicos con al menos un heterociclo de nitrógeno aromático en la composición acuosa (B) de la etapa de procedimiento iii) es de al menos 10 ppm, preferentemente 100 ppm, pero no más de 5000 ppm, calculado como el porcentaje en masa de los heterociclos de nitrógeno aromáticos en la composición (B).
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición (B) en la etapa de procedimiento iii) contiene adicionalmente agentes complejantes quelantes, en el que la constante de formación de complejos log K<sub>B</sub> del complejo correspondiente con iones de cinc es mayor que 10, preferentemente mayor que 14.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que los agentes complejantes quelantes de la composición (B) en la etapa de procedimiento iii) contienen tanto grupos amino como grupos carboxilo.
7. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores 6 y 7, caracterizado por que el porcentaje de agentes complejantes quelantes en la composición (B) en la etapa de procedimiento iii) es de al menos 10 ppm, preferentemente de al menos 50 ppm, pero no más de 1000 ppm.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza una etapa de enjuague antes de las etapas de procedimiento ii) y/o iii).
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las estructuras compuestas, además de superficies de cinc y hierro, también presentan al menos superficies de aluminio.